

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63100391
PUBLICATION DATE : 02-05-88

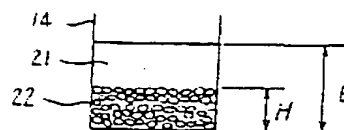
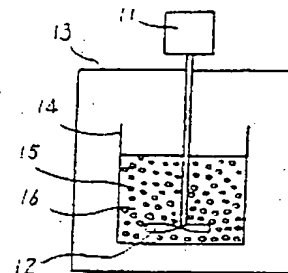
APPLICATION DATE : 20-06-86
APPLICATION NUMBER : 61143081

APPLICANT : HITACHI MEDICAL CORP;

INVENTOR : HAYAKAWA TAKAYUKI;

INT.CL. : G01T 1/20 C09K 11/00

TITLE : PHOSPHOR MOLDING BODY AND ITS
MANUFACTURE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a homogeneous phosphor molding body which is superior in chemical resistance and machine workability by dispersing and settling a powdery phosphor in a liquid of epoxy composition and then heating and setting the epoxy liquid and obtaining the phosphor molding body.

CONSTITUTION: The epoxy liquid consisting of epoxy resin, a curing agent, a curing accelerator, etc., is used as a liquid material 16 which binds powdery phosphor particles. The powdery phosphor 16 is mixed with the liquid in a container 14 and the mixed liquid is stirred in a vacuum thermostatic chamber 13 held at a constant temperature by a stirrer driving system 11 and a stirrer 12 to disperse the powdery phosphor uniformly without containing any air bubble. This mixed liquid is left at the constant temperature and then separated into an upper part 21 which contains almost no phosphor particle and a part 22 where the powdery phosphor particles are deposited. The epoxy liquid in the container 14 is heated and set under necessary conditions and then the phosphor molding body in a necessary shape is obtained from the settled part 22 by machine working.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-100391

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月2日

G 01 T 1/20
C 09 K 11/00

B-8406-2G
E-7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体成型体および蛍光体成型体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-143081

⑰ 出 願 昭61(1986)6月20日

⑱ 発 明 者 藤 井 秀 司 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲ 発 明 者 吉 田 稔 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳ 発 明 者 中 河 学 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社 日立メデイコ 東京都千代田区内神田1丁目1番14号

㉒ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 蛍光体成型体および蛍光体成型体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 常温あるいは加温下において低粘度を有するエポキシ樹脂及び硬化剤の混合物からなり硬化後において光透過性を有するエポキシ組成液中に粉末蛍光体を分散したのち粉末蛍光体を沈降させ、エポキシ組成液を加熱硬化させて得ることを特徴とする蛍光体成型体。

2. 特許請求の範囲第1項において、上記エポキシ樹脂としてエポキシ当量170~180を有する低粘度のビスフェノールA型エポキシ樹脂、上記硬化剤として低粘度の酸無水物化合物を使用し、硬化促進剤として4個の置換基のうち少なくとも1個以上の置換基の炭素数が少なくとも8以上のアルキル基よりなる第4級アンモニウム塩を使用した上記の3物質の混合物からなり硬化後において光透過性を有するエポキシ組成液を使用することを特徴とする蛍光体成型体。

3. 特許請求の範囲第2項記載した酸無水物化合物として3or4メチールヘキサヒドロヒトラリツクアンヒドライド(Methyl Hexahydro Phthalic Anhydride)を90~110phr、第4級アンモニウム塩としてテトラデクロデイメチールベンゼンアンモニウムクロライド(Tetradecyl Diethyl Benzyl Ammonium Chloride)をエポキシ樹脂と硬化剤の混合物にたいして0.1~1.0wt%を使用することを特徴とする蛍光体成型体。

4. 特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項に記載した蛍光体としてGd₂O₃:Pr, Ce, Fを使用することを特徴とする蛍光体成型体。

5. 粉末蛍光体を常温あるいは加温下において低粘度を有するエポキシ組成液に分散させる工程と、粉末蛍光体を沈降させる工程およびエポキシ組成液を加熱硬化させる工程を有することを特徴とする蛍光体成型体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシンチレーション型X線検出器のシンチレータに係り、特にCT(Computer Tomography)用X線検出器用のシンチレータとして最適な蛍光体成型体および蛍光体成型体の製造方法に関する。(従来の技術)

粉末蛍光体の成型体および成型体の製造方法の従来技術の第1の例として特開昭58-24088 公報に示されるように粉末蛍光体を高温高压でホットプレスあるいはホットアイソスタティックプレスのプレス成形によりブロック状の成型体をうる方法が知られている。第2の例は特開昭57-7861に示されるように粉体とポリマエマルジョンを混合し、乾燥したのちポリマーの付着した粉体を加熱又は加圧若しくはその両者をなすことにより粉体を成型することができる。この方法の好適例としてポリスチレン樹脂エマルジョンを使用した粉末蛍光体の簡易な成型方法が述べられている。第3の例は特開昭54-90089 公報に示されるように、硬化可能であり硬化後光透過性を有する液状母材物質(たとえばエポキシ樹脂)に蛍光体を混合し

着色劣化が小さく、X線の検出を高感度で実施しうる均質で耐薬品性および機械加工性にすぐれた蛍光体成型体および蛍光体成型体の製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は硬化後において光透過性を有しX線照射にたいする着色劣化が小さいような低粘度のエポキシ組成液を見い出し、この低粘度エポキシ組成液に粉末蛍光体を気泡を含め均一に分散させたのち粉末蛍光体を沈降させエポキシ組成液を加熱硬化させることにより達成される。

(作用)

加熱硬化したエポキシ組成物はすぐれた耐薬品性と機械加工性を有する。また粉末蛍光体を沈降させることにより粉末蛍光体を分散させたまま硬化させる従来技術よりも蛍光体成型体の密度は大きくなる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面により説明する。粉末蛍光体をシンチレータとしてX線強度の測定

懸濁液を調整し所望形状の型に懸濁液を導入し液状母材物質を硬化させることにより蛍光体が一定の懸濁状態に保つたまま固定された固形物体がえられる。

(発明が解決しようとする問題点)

上記従来技術の第1の例では温度1000~2000℃、圧力10~1000kg/cm²の高温高压を必要とし大がかりな装置を必要とすること、使用する容器壁からの不純物拡散のため容器壁近傍の蛍光体成型体部分は性能劣化を生じることがあり低価格で蛍光体成型体をうることは困難である。

また第2の従来技術例ではポリスチレンの耐薬品性の乏しさから有機溶剤による洗浄ができないこと、成型体には多数の空隙が残るため機械加工時に使用する研削油が空隙にしみこみ光透過性を劣化させる等の種々の懸点がある。第3の従来技術例では蛍光体を懸濁状態のまま固定した状態であるので密度を大きくすることはできずX線の利用効率はあまり良くない。

本発明の目的は簡易安価でX線照射にたいして

に利用する場合には何らかの方法により粉末蛍光体を固形化させた成型体が必要となる。X線の検出効率を良くするためには均一、高密度に粉末蛍光体を固形化させ、光の散乱による損失をなくするため気泡の混入のないことが望ましい。また、固形化にさいして蛍光体粉末粒子間を結合させるために使用する補助材料は使用中に受けるX線の照射により着色劣化を生じてはならない。このような条件をみたす粉末蛍光体の成型体の成形方法として、固形化に使用する補助材料として加熱により硬化し、硬化後はX線照射により着色しない液状物質を使用し、この液状物質中に粉末蛍光体を均一に気泡を含め均一に分散させたのちこの混合液を静かに放置することにより粉末蛍光体を沈降させ、液状物質を加熱により硬化させ沈降部分より蛍光体成型体を得る方法について説明する。

第1図は気泡を含め均一に粉末蛍光体を液状物質中に均一に分散させる方法を示し、粉末蛍光体粒子間を結合させるに使用する液状物質16としてエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤等からな

るエポキシ組成液を使用しこの中に粉末蛍光体15を容器14の中で混合し一定温度に維持した真空脱泡槽13の中で攪拌子駆動系11と攪拌子12により混合液を攪拌することにより気泡を含めように粉末蛍光体を均一に分散させる。第2図は上記のように粉末蛍光体を均一に分散させた混合液を一定温度に維持したまま混合液を静置した後の状態を示す。上記混合液を含む容器14の内部はほとんど蛍光体粒子を含まないエポキシ組成液が主である上部21と粉末蛍光体粒子が沈降した部分22に分離する。この沈降した部分22では粉末蛍光体粒子間に、この粒子間を結合する形でエポキシ組成液が存在する。容器14の中のエポキシ組成液を必要な条件で加熱硬化させたのち、必要な形状の蛍光体成型体を沈降した部分22から機械的加工により得ることができる。

第2図において粉末蛍光体とエポキシ組成液の混合物全体のなす液高Dと粉末蛍光体粒子の沈降した部分の高さHで決まる比、 $\frac{H}{D}$ （沈降部分高さ

の全液高に対する比）はエポキシ組成液の密度と混合する粉末蛍光体の密度およびその濃度により決まる。第3図は密度約7.2 g/cm³の粉末蛍光体と密度1.0～1.2 g/cm³のエポキシ組成液を使用して実験的に求めた粉末蛍光体の沈降部分高さの全液高に対する比、 $\frac{H}{D}$ と粉末蛍光体濃度との

関係を示す。粉末蛍光体をエポキシ組成液に均一に分散させ、気泡が混合液より抜けやすくするために粉末蛍光体濃度は50～70 wt %が適当であり、たとえば全液高を120 mm程度とすると粉末蛍光体の沈降部分の高さは30～60 mm程度となりかなり大形の蛍光体成型体をうることができる。

X線の検出を高感度で長期的に安定して実施しうするためには粉末蛍光体粒子間を結合する形で存在するエポキシ樹脂は長期間のX線照射により着色劣化をはなはだしく生じてはならない。このために種々の実験により、X線照射にたいして着色劣化の小さいエポキシ組成液として次のものが適

当であることが判明した。

エポキシ樹脂：D、E、R、332（100部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量172～176、The Dow Chemical Company）

硬化剤として酸無水物：HN-5500E（3or4-nonyl Hexahydro Phthalic Anhydride、90～110部、日立化成工業KK）

硬化促進剤：M₂-100（Tetradecyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride、上記のエポキシ樹脂と硬化剤の混合物にたいして0.1～1.0 wt %、日本油脂KK）

M₂-100は4個の置換基のうち少なくとも1個以上の置換基の炭素数が8以上のアルキル基よりなる第4級アンモニウム塩の一つでありエポキシ樹脂、あるいは液状の酸無水物化合物若しくは混合物への溶解性は十分良好である。M₂-100の混合量が0.1 wt %未満では硬化に長時間を要し実用的ではない、また1%以上では硬化後の着色がはなはだしく顕著しくない。

このエポキシ組成液は無色透明であり、この液

に密度約7.2 g/cm³の粉末蛍光体（粒径40～50 μm）を混合分散させ、混合液の温度を60～70℃に維持した場合には約1時間程度で第2図に示すような粉末蛍光体粒子が沈降した状態に達する。

X線検出器用のシンチレータとしてはX線から光への高変換効率をもつ蛍光体の使用が望ましく、とくにCT用X線検出器に適した蛍光体としては特許公報昭60-4856に報告されているものの一つであるGd₂O₂S：Pr、Ce、Fが最適なものの一つである。粒径40～50 μmの粉末蛍光体（密度約7.2 g/cm³）、Gd₂O₂S：Pr、Ce、Fを上記のエポキシ組成液に混合分散、沈降させて蛍光体成型体を、80℃、22時間のゲル化と100℃、14時間のキュアによつて得た。得られた蛍光体成型体の密度は約4.2 g/cm³で均質であった。この蛍光体成型体の長時間にわたるX線（120 kV、）照射による感度劣化の実験結果を第4図のAに示す。

第4図のBは市販の透明低粘度エポキシ樹脂

(EPOXY TECHNOLOGY INC.)を使用した本発明による蛍光体成型体の製造方法にもとずく、蛍光体($Gd_2O_3:S:Pr, Ce, F$)成型体のX線(120kV)照射による感度劣化を示す。第4図でAとBにおける感度劣化の差は使用したエポキシ組成液によるものである。第4図の縦軸はX線照射なしの時の感度で規格化しており、本発明による実施例Aでは数十万レントゲンのX線照射によつて約10%の感度劣化を示すだけで実用的には何ら問題はない。

下表は本発明による蛍光体成型体の120kVのX線にたいする感度を従来の発明(特開昭63-804)によるポリスチレン樹脂エマルジョンを使用した蛍光体成型体の感度および単結晶シンチレータの感度とともにCT用X線検出器を想定した条件下で相対比較したものである。

シンチレータ	厚さ(mm)	相対感度
本発明による蛍光体成型体	1.0	1.3
従来発明による蛍光体成型体	1.0	1.0とする
$CdWO_4$ (単結晶)	3.0	1.0~1.1

54に述べし、シンチレータからの発光は受光素子55により検出される。

〔発明の効果〕

本発明によれば粉末蛍光体をエポキシ組成液に均一に分散させ沈降させたのちエポキシ組成液を加熱硬化させ蛍光体成型体を得ることができるので、エポキシ硬化物の特徴である耐薬品性、機械加工性に優れ、均質にも優れる簡易な方法で低価格の蛍光体成型体とその製造方法を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は粉末蛍光体を液状物質中に気泡の入らぬように均一に分散させる方法を示す断面図。第2図は粉末蛍光体をエポキシ組成液中に均一分散させ静置させたのちえられる粉末蛍光体粒子が沈降した状態を示す断面図。第3図は沈降した粉末蛍光体部分の高さの、粉末蛍光体とエポキシ組成液との混合物の全液面に対する比を示す図。第4図はいくつかの蛍光体成型体のX線照射による感度劣化を示す図。第5図は本発明の蛍光体成

このように本発明による蛍光体成型体のX線感度は単結晶である $CdWO_4$ 以上であり、従来発明による蛍光体成型体の30%以上の感度向上をもたらす。さらにエポキシ硬化物の耐薬品性や機械加工性に優れる特性を有効に生かすことができ、簡易な方法で優れた性質をもつ均質な蛍光体成型体を低価格で提供することができる。

以上、粉末蛍光体粒子間を結合させる媒体としてエポキシ組成液を使用する方法について説明したが、エポキシ組成液のかわりに硬化後において透明性を有してX線照射により着色劣化を生じない液状物質についても容易に適用できることはいうまでもない。

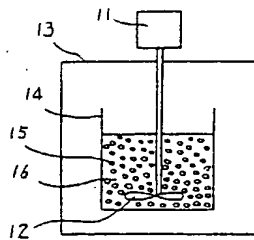
本発明により得られる蛍光体成型体の好適な応用としてX線CT用検出器用のシンチレータがある。第5図は本発明により得られる蛍光体成型体をいわゆる第3世代方式のX線CT用のX線検出器に応用した例を示す。X線管球51からのX線ビーム52は被検体53を通過して、本発明による蛍光体成型体によつて作られたシンチレータ

型体のX線CT用検出器への応用を示す平面図。

14…容器、12…攪拌子、15…粉末蛍光体、16…エポキシ組成液、22…沈降した粉末蛍光体部分、54…シンチレータ、55…受光素子。

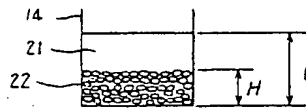
代理人 弁理士 小川勝男

第 1 図



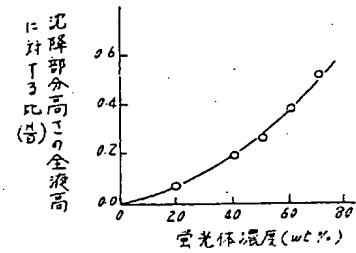
- 11... 攪拌子駆動系
- 12... 攪拌子
- 13... 真空恒温槽
- 14... 容器
- 15... 粉末蛍光体
- 16... エポキシ組成液

第 2 図

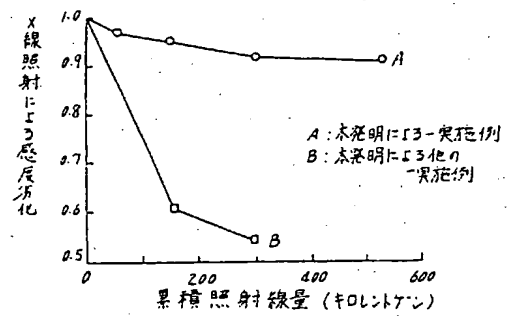


- 21... ほどんど蛍光体粒子と混合しないエポキシ組成液が主である上部液
- 22... 沈降した粉末蛍光体部分 (高さ: H: 全液高さ, D)

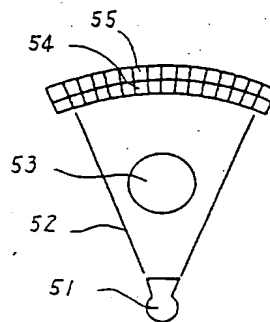
第 3 図



第 4 図



第 5 図



- 51... X線管球
- 52... X線ビーム
- 53... 被検体
- 54... シンチレータ
- 55... 蛍光光子

特開昭63-100391(6)

第1頁の続き

②発明者 川口 文男 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
②発明者 麻殖生 健二 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
②発明者 唐沢 吉治 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内
②発明者 早川 孝之 千葉県柏市新十倉2-1 株式会社日立メディコ研究開発センタ内

手続補正書(方式)

昭和62年11月13日

特許庁長官殿

事件の表示

昭和61年 特許願 第143081号

発明の名称 発光体成型体及び発光体成型体の製造方法

補正をする者

事件との関係
名称

特許出願人
株式会社日立メディコ

方式
審判

代理人
居所〒100

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社日立製作所内
電話 東京 212-1111(大代表)
弁理士 小川 勝男

氏名(6850)

補正命令の日付 昭和62年10月27日

補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄、62.11.13

補正の内容 明細書第13頁、第14行の「2図2」を「2図」に訂正する。